


Family list2 family members for: **JP5327109**

Derived from 2 applications

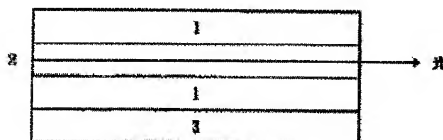
1 ORGANIC OPTICAL GAIN ELEMENT AND ITS EXCITATION METHOD**Inventor:** HOSOKAWA CHISHIO; KUSUMOTO
TADASHI**Applicant:** IDEMITSU KOSAN CO**EC:** H01S3/063F**IPC:** C09K11/06; H01S3/06; H01S3/063 (+6)**Publication info:** **JP5327109 A** - 1993-12-10**2 Organic optical gain device and method of exciting the same****Inventor:** HOSOKAWA CHISHIO (JP); KUSUMOTO
TADASHI (JP)**Applicant:** IDEMITSU KOSAN CO (JP)**EC:** H01S3/063F**IPC:** C09K11/06; H01S3/06; H01S3/063 (+7)**Publication info:** **US5307363 A** - 1994-04-26Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

ORGANIC OPTICAL GAIN ELEMENT AND ITS EXCITATION METHOD

Patent number: JP5327109
Publication date: 1993-12-10
Inventor: HOSOKAWA CHISHIO; KUSUMOTO TADASHI
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO
Classification:
- international: **C09K11/06; H01S3/06; H01S3/063; H01S3/16; C09K11/06; H01S3/06; H01S3/16; (IPC1-7): H01S3/16; C09K11/06**
- european: **H01S3/063F**
Application number: JP19930011836 19930127
Priority number(s): JP19930011836 19930127; JP19920068677 19920326

Also published as: **US5307363 (A)****Report a data error he****Abstract of JP5327109**

PURPOSE:To obtain an organic optical gain element wherein the threshold value of excitation intensity is improved and the optical gain is increased. **CONSTITUTION:**This element has an active layer and is capable of excitation. The thickness of the active layer is 1μm or thicker. The element has fluorescent organic molecules (stilbene based coloring matter or the like) of 10wt.% or more, and quantum yield of fluorescence higher than or equal to 0.1. The element can guide the light radiated from the fluorescent organic molecules.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-327109

(43) 公開日 平成5年(1993)12月10日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H01S 3/16

8934-4M

C09K 11/06

Z 9159-4H

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全10頁)

(21) 出願番号 特願平5-11836

(22) 出願日 平成5年(1993)1月27日

(31) 優先権主張番号 特願平4-68677

(32) 優先日 平4(1992)3月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 楠本 正

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 有機光学利得素子およびその励起方法

(57) 【要約】

【目的】 励起強度のしきい値を改善し、光学利得を向上させた有機光学利得素子の開発。

【構成】 活性層を保有する励起可能な素子であって、該活性層の膜厚が1 μm 以下であって、10重量%以上の蛍光性有機分子（スチルベン系色素など）を有し、0.1以上の蛍光の量子収率を有すると共に、該素子が該蛍光性有機分子の放出する光を導波することができる光学利得素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性層を保有し、これを励起可能な素子であって、該活性層が膜厚 $1\mu\text{m}$ 以下であり、10重量%以上の蛍光性有機分子を有し、0.1以上の蛍光の量子収率を有すると共に、該素子が該蛍光性有機分子の放出する光を導波し増幅することができることを特徴とする有機光学利得素子。

【請求項2】 活性層を保有し、これを励起可能な素子であって、該活性層が膜厚 $1\mu\text{m}$ 以下であり、10重量%以上の蛍光性有機分子を分散した蛍光性ポリマーからなり、0.1以上の蛍光の量子収率を有すると共に、該素子が該蛍光性有機分子の放出する光を導波し増幅することができることを特徴とする有機光学利得素子。

【請求項3】 蛍光性有機分子がスチルベン系色素である請求項1または2記載の有機光学利得素子。

【請求項4】 基板/クラッド層/活性層または基板/クラッド層/活性層/クラッド層からなる被励起部を保有し、光が基板に平行に導波する請求項1または2記載の有機光学利得素子。

【請求項5】 反射鏡/活性層/反射鏡からなる被励起部を保有し、該反射鏡の少なくとも1つ以上が99%以上の屈折率を保有し、光が反射鏡に垂直に導波する請求項1または2記載の有機光学利得素子。

【請求項6】 反射鏡が誘電体の多層膜からなる請求項4記載の有機光学利得素子。

【請求項7】 請求項1または2記載の光学利得素子を線状励起することの特徴とする有機光学利得素子の励起方法。

【請求項8】 請求項1または2記載の光学利得素子を点状励起することの特徴とする有機光学利得素子の励起方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機光学利得素子およびその励起方法に関し、詳しくは励起強度のしきい値を改善し、光学利得を向上させた有機光学利得素子およびその効果的な励起方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、PMMA（ポリメチルメタクリレート）等の透明、非晶質のポリマーに蛍光性色素を微量分散して形成された薄膜を基体（基板あるいはロッド）に備えているASE（Amplified Spontaneous Emission）素子およびLaser素子が公知となっている。その具体的な態様に関しては「Dye Lasers」F.D.Schaefer編集、Topics in Applied Physics Vol.1、第3刷、P.82~83（Springer Verlag社出版）およびそこに引用されている文献等に開示されている。上記素子は、厚さ $0.8\mu\text{m}$ のポリウレタンに 8×10^{-3} モル/リットルのローダミン6βを分散した薄膜をN₂レーザーにより励起し、 $100\text{dB}/\text{cm}$ の光学的利得を可能とした（H.P.

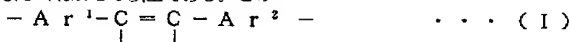
Weber とR.Ulrich発表のAppl.Phys.Lett. 誌 1971年19巻38頁参考）。しかし、このような素子はASE光が生じる励起強度のしきい値が $100\text{kW}/\text{cm}^2$ 程度と大きく改善が求められていた。このしきい値が小さくなれば、ASEまたはLaser発振の効率は向上する。また、励起パワーによって生じる光学的利得も大きくすることができ、これまでの素子は、色素を $10^{-3}\sim 10^{-1}$ モル/リットルと希薄な条件でのみ蛍光の量子収率が0.1以上となり、反転分布が生じることができ、励起強度のしきい値を下げることはできなかった。これは、色素の希薄な薄膜では、励起光が有効に吸収されないためである。また、これまでの素子は色素が希薄のため単位光路長当たりの利得が小さいという欠点も保有していた。一般に、光学的に励起を起こす場合、厚さ $1\mu\text{m}$ 以下の活性層で励起光が完全に吸収されるためには 10^4cm^{-1} 以上の吸収係数を有する必要がある。普通、色素の吸収断面積は約 10^{16}cm^2 であることから、10重量%以上の色素を含有していなければ、励起光を完全に吸収することができない。したがって、従来の希薄分散系では線状光励起または点状励起を有効に利用することができなかった。また、従来は、蛍光色素を10重量%以上含有させると、濃度消光を引起し蛍光の量子収率は激減し利用することができなかった。さらに、活性層が超薄膜である場合は、2つのクラッド層の屈折率が異なるため、光学的に導波できない場合もある。そこで本発明者らは、このような上記欠点を解決すべく鋭意研究を重ねた。

【0003】

【課題を解決するための手段】 その結果、高濃度分散された蛍光色素を含有させた特定の有機超薄膜を線状または点状励起することによって、上記問題を解決することができるを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、活性層を保有し、これを励起可能な素子であって、該活性層が膜厚 $1\mu\text{m}$ 以下であり、10重量%以上の蛍光性有機分子を有し、0.1以上の蛍光の量子収率を有すると共に、該素子が該蛍光性有機分子の放出する光を導波し増幅することができることを特徴とする有機光学利得素子を提供するものである。また、本発明は、活性層を保有し、これを励起可能な素子であって、該活性層が膜厚 $1\mu\text{m}$ 以下であり、10重量%以上の蛍光性有機分子を分散した蛍光性ポリマーからなり、0.1以上の蛍光の量子収率を有すると共に、該素子が該蛍光性有機分子の放出する光を導波し増幅することができることを特徴とする有機光学利得素子を提供するものである。

【0004】 本発明の有機光学利得素子は、励起可能な活性層を有し、通常はこの活性層と基体を含むものである。本発明で用いられる活性層は線状励起または点状励起により励起状態の反転分布を達成することが可能であり、これにより本発明の光学利得素子は光学的利得を生

ぜしめるものである。この光学利得により A S E 素子、L a s e r 素子または光増幅素子を可能とすることができ、この活性層は、上記条件を具備することが必要不可欠の条件である。まず、膜厚については $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが必要であり、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である。ここで膜厚が $1\ \mu\text{m}$ を超えると、下記の 10 重量% 以上の高濃度蛍光性有機分子を含んだ活性層全体を、一様に励起できないという不都合が生じる。また、活性層内には 10 重量% 以上、好ましくは 30 ~ 100 重量% の蛍光性有機分子が含まれている。これら蛍光性有機分子の濃度が 10 重量% 未満では、光励起の場合に励起光を吸収できないので励起強度のしきい値が大きくなるという不都合が生じる。また、電流注入励起の場合には電荷を活性層が輸送できないため、正孔と電子の再結合が生ぜず励起状態が形成できないという不都合が生じる。さらに、活性層には上記蛍光性有機分子を分散した蛍光性ポリマーも用いることができる。さらに、活性層の量子収率は 0.1 以上、好ましくは 0.15 以上である。この



【0006】(式中、 $A r^1$ および $A r^1$ はそれぞれ独立に炭素数 6 ~ 25 の置換または無置換のアリーレン基を示す。) で表される骨格を少なくとも一つ分子内に保有する分子がある。スチルベン系色素の好ましい形態と

値が 0.1 未満の場合は反転分布状態に到達するための励起パワーが増大し、実質上、反転分布状態に到達できなくなる。しかも、このような活性層を保有する本発明の素子は、前述した蛍光性有機分子や蛍光性ポリマーの放出する光を導波し増幅することができる。したがって、本発明の蛍光性有機分子の含量は、好ましくは 10 重量% 以上、特に好ましくは 30 重量% 以上であり、しかも 0.1 以上の蛍光の量子収率を有し、該蛍光性有機分子が放出する光を導波することができる被励起部を保有するものである。上記蛍光性有機分子としては、スチルベン系色素、オキサゾール系色素、オキサジアゾール系色素、ペリレン系色素、ポリフェニル系色素等が挙げられる。ここでは、特にスチルベン系色素が好ましい。このスチルベン系色素のうちの好ましいものとしては、一般式 (I)

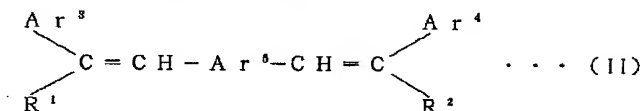
【0005】

【化1】

しては一般式 (II)

【0007】

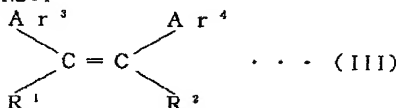
【化2】



【0008】(式中、 $A r^1$ および $A r^1$ はそれぞれ独立に炭素数 6 ~ 25 の置換または無置換のアリーレン基を示し、 $A r^5$ は炭素数 6 ~ 25 の置換または無置換のアリーレン基を示す。また、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、置換または無置換のシクロヘキシル基を示す。置換基としては炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアラルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリーロキシ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲンを示す。) で表されるジスチルベン系色素が挙げられる。さらに好ましくは、一般式 (III)

【0009】

【化3】

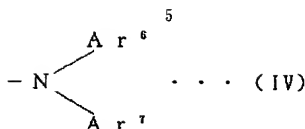


【0010】(式中、 $A r^3$ 、 $A r^4$ 、 R^1 および R^2 は前記と同じである。) で表されるスチルベン系色素が 50

挙げられる。上記炭素数 6 ~ 25 の置換または無置換のアリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基、ペリレンレン基、フェナンスリレン基等が挙げられる。また、炭素数 6 ~ 25 の置換または無置換のアリーレン基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基、ペリレンル基、フェナンスリル基等が挙げられる。炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としてはメチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、プロポキシ基が挙げられる。炭素数 6 ~ 20 のアラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられ、炭素数 6 ~ 20 のアリーロキシ基としてはフェノキシ基、トリロキシ基が挙げられる。また、上記アミノ基の好ましいものとして

【0011】

【化4】



【0012】(式中、 Ar^6 および Ar^7 は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25の置換または無置換のアリール基を示す。)で表されるアミノ基が挙げられる。

【0013】また、好ましい活性層となる蛍光性ポリマーは、蛍光性有機分子を10重量%以上保有し、なおかつ蛍光の量子収率が0.1以上のものである。ポリマーバインダーは、特に限定されないがポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスチレン、PMMA等の透明性樹脂が好ましく用いられる。また、好ましい活性層の形態としては蛍光性有機分子骨格を繰り返し単位として、ポリマー本体に対し10重量%以上保有する共重合体または重合体である。これら共重合体または重合体の好ましい具体例としては、特願平4-51955号明細書および特願平4-50865号明細書に記載の特定のスチルベン誘導体を繰り返し単位として含有するポリカーボネートが挙げられる。さらに、活性層内には微量(30重量%以下)の他の蛍光性分子を蛍光性ドーパントとして含有してもよい。本発明の有機光学利得素子による発光は、活性層内の前記蛍光性有機分子が励起された後、上記蛍光性ドーパントに励起エネルギーが伝達されて生じる。ここで、蛍光性ドーパントの量子収率が高い場合には、活性層の高量子収率化に寄与することができる。このような蛍光性ドーパントとしては、特に限定されず公知のものを用いれば足りるが、好ましくは蛍光性ドーパントの濃度が希薄状態で量子収率が0.2以上のものである。この蛍光性ドーパントとしては、クマリン系色素、キサンテン系色素、ローダミン系色素、シアニン系色素、ペリレン系色素等が挙げられる。これらの化合物は、コダック社、ラムダフィジックス社、BASF社、エキシトン社等より入手することが可能である。具体的な蛍光性ドーパントとしては、クマリン120、クマリン2、クマリン466、クマリン47、クマリン102、クマリン152A、クマリン152、クマリン151、クマリン6H、クマリン307、クマリン500、クマリン314、クマリン510、クマリン30、クマリン334、クマリン522、クマリン7、クマリン6、クマリン153、DOC1、DMETC1、VRANIN、フルオレsein27、フルオロール7GA、ローダミン110、ローダミン19、ローダミン6G、DQOC1、DCI-2、ローダミンB、サルフォローダミンB、マラカイトグリーン、DTC1、DQTC1、ローダミン101、DCM、DODCI、サルフォローダミン101、フェノキサゾン9、ナイルブルー、ローダミン700、ピリジン1、カルバジン122、オキサジン17

0、オキサジン1、DTDCI、オキサジン750、ピリシン2、TIDCI、スチリル6、スチリル8、DDI、ローダミン800等が挙げられる(ラムダフィジックス社刊、1986年「Lambdachrome Laser dyes」参考)。

【0014】本発明の有機光学利得素子の構成は種々あるが、好ましい構成として、主に次の2種類を挙げることができる。第1の構成としては、有機光学利得素子は基体とその上部構造としての活性層を素子内に保有しており、活性層内を基体の面と平行に光が導波されて増幅する構成である(図1参照)。この構成には、活性層の上部層、下部層にクラッド層(活性層に隣接する層)があってもよい。第2の構成としては、有機光学利得素子は基体とその上部構造である2つの対面する反射鏡に挟持されている活性層よりなり、反射鏡の少なくとも1つが反射率99%以上であって、基体面およびその上部構造である反射鏡面に垂直に光が導波され増幅する構成である(図2参照)。

【0015】第1の構成において、クラッド層とは、基体の一部のみならず活性層を下部に持つ上部構造をも含み、屈折率が活性層の屈折率より小さい層であり、活性層内に光を閉じ込めて、素子が導波可能な構成となるようにする層である。この導波可能な第一の条件は、基体のクラッド層の屈折率 n_s 、活性層上のクラッド層(空気の場合も含む)の屈折率 n_c 、活性層の屈折率 n_l に対して、 $n_l > n_s$ かつ $n_l > n_c$ である。また、第二の条件は、少なくとも1つのTEモード(すなわちTE。)が存在することである。ただし、上記条件を満たしていても n_l と n_c の値が大きく異なり活性層の膜厚が薄い場合には、TE。モードが存在せず導波不可能となる場合がある。このクラッド層の構成材料は、特に限定されないが、例えば石英、ガラス、ポリマーおよびそれらの組合せ等から選択されたものであればよく、好ましくは基板として石英板(屈折率1.46)、ガラス板(NA40;HOYA社製、屈折率1.56)またはPMMA板(屈折率1.49)を用い、その上にクラッド機能を有するポリマー層または有機低分子層を設けたものが挙げられる。クラッド機能を有するポリマー層の材料としては、特に限定されないが、テフロン、PCTFE(三フッ化塩化エチレン樹脂)等のフッ素樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール系樹脂、フッ素化PMMA、PMMA等のメタクリル系樹脂等が挙げられる。また、無機フッ化物である MgF_2 、 CaF_2 、 LiF 等のアルカン金属フッ化物は、蒸着、CVD(Chemical Vapor Deposition)またはスパッタリングによりクラッド層を形成することができる。なお、クラッド層の材料としては、活性層の材料により上記基板の材料も用いることができる。さらに、共振器構造の導入としてブラッ

7
グ回折格子を活性層と基体からなる被励起部に設けてもよい。このブラッグ回折格子に用いられる感光性樹脂としては、公知の回折格子を作成できる解像度を有するものであればよい。本発明の第1の構成の活性層の上部層は、一般に空気層であるが、活性層より屈折率が小さいクラッド層であってもよい。ここで用いられるクラッド層の材料としては前記記載のものであればよい。また、ブラッグ回折格子または電流注入励起用の電極を設けてもよい。本発明の好ましい第1の構成の素子は、上述した特性を有する活性層を保有するものであるが、通常は

10
20
30
40
50
クラッド層／活性層、基板／クラッド層／活性層または基板／クラッド層／活性層／クラッド層からなる被励起部により構成されている。
【0016】第2の構成においても、図2に示すようにクラッド層があってもよい。第1の構成と異なり、クラッド層は屈折率の限定をしない。従って、第2の構成の要素であるクラッド層は、光学的に導波する光を顕著に吸収しない材料からなればよい。このクラッド層の材料としては、例えば空気、透明性ポリマー（PMMA、ポリカーボネート、ポリスチレン、フッ素系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等）、透明性無機材料（無機アルカリ金属フッ化物等）、金属酸化物（ITO、ZnO、SnO₂、TiO₂等）、ワイドギャップ半導体（ZnS、ZnSe、ZnO、CdS、CdSe、GaN、InGaN、SiC、ZnCdSe等のバンドギャップ2 eV以上の半導体）およびアモルファス透明性有機低分子膜等が挙げられる。第2の構成において反射鏡としては、99%以上の反射率を保有する任意の金属膜（Al、Mg、Ag、Crおよびこれらの合金等）のものが好ましく、特に99%以上の反射率を保有する誘電体多層膜鏡が好ましい。この誘電体多層膜鏡は、導波する光の波長を λ として $\lambda/4$ の光学膜厚を持つ高屈折率誘電体層と低屈折率誘電体層を交互に重ね合わせた多層膜である。ここで、高屈折率誘電体層の代表例な材料としてはMgO₂、TiO₂、ZnSe、ZnS等が挙げられ、低屈折率誘電体層の代表例な材料としてはSiO₂、MgF₂、ThF₃等が挙げられる（オーム社刊、レーザー学会編、レーザーハンドブック、1982年、410頁参考）。第2の構成において励起手段が光の場合は、反射鏡の1つは上記誘電体多層膜鏡であり、反射鏡の少なくとも1つが励起光の50%以上を透過することが好ましい。ここで用いる誘電体多層膜鏡は、励起光は透過するが導波光を反射することが可能である。このような誘電体多層膜鏡のクラッド層または活性層に接する部分には、励起手段として電氣を用いるために電流注入励起用電極を設けることができ、特にITO、SnO₂ : Sb（混合電極）、ZnO : Al（混合電極）等の透明電極を設けても99%以上の反射率を保有することができる。また、前記の金属膜を用いた反射鏡自体も電流注入励起用の電極として用いることができる。従って、例え

ばITO等を陽極とし、Mg系合金を陰極として第2の構成の素子に電流注入励起の手段を設けることが可能である。

【0017】本発明の光学利得素子の励起方法としては線状励起方法及点状励起方法が挙げられる。この線状または点状励起方法としては、光励起方法、電流注入励起方法、電子線励起方法等が挙げられるが、好ましくは光励起方法、電流注入励起方法であり、特に好ましくは光励起方法である。ここで、光励起方法としては、蛍光性有機分子および／または蛍光性ポリマーが吸収できる紫外線によるものである。特にN₂レーザ、エキシマレーザ、アルゴンレーザ等の紫外線レーザ光等が好ましい。この光励起方法における線状励起方法の励起光の形状は、第1の構成の素子においては一向方に利得をもたらすように線状であることが好ましく、具体的な形状は（1mm～30mm）×（1μm～1000μm）が好ましく、特に好ましくは（1mm～10mm）×（1μm～100μm）である。また、点状励起方法の形状は半径1mm以下の円状または長軸2mm以下の楕円状であることが好ましい。この励起光のパワーは、10kW/cm²以上が好ましく、特に30kW/cm²以上が好ましい。10MW/cm²以上（パルス幅1ns以上）のパルスレーザ光による励起は、活性層に光学的損傷を与えるので好ましくない。しかし、PS（ピコ秒）レーザ光であれば、1GW/cm²までの励起が可能である。一方、電子線励起方法によって光学的利得を得ることができるものは、活性層中にZnS、ZnSe、ZnO等の無機結晶を含んだものが従来知られている。本発明にも、これらの方法を用いることができることは勿論である。

【0018】次に、本発明の有機光学利得素子を製造する方法を上記構成例に基づいて説明する。

（1）第1の構成（クラッド層／活性層の場合）
まず基板（クラッド機能を有する）を公知の洗剤（UVオゾン洗浄法により有機炭素を除去することを含む。）、イソプロパノール等を用いて洗浄し、乾燥させる。次に、このクラッド層である基板上に活性層を形成する。活性層が蛍光性有機分子からなる場合の製膜方法は蒸着法が好ましく、このときの好ましい蒸着条件は、蒸着源温度200～400℃、蒸着速度0.1～0.5nm/秒、基板温度-70～100℃、得られる膜厚10nm～100nmである。ここで注意しなければならないのは、活性層中に分散される蛍光性有機分子を分解しない温度で蒸着することである。活性層が蛍光性ポリマーからなる場合の製膜方法は、スピンコート法、塗布法、キャスト法等があり、特に好ましい方法としてはスピンコート法が挙げられる。この場合、特に平坦性に優れた平坦度±20nm以下を実現できるバインダーと用いる溶媒を選定する必要がある。バインダーがポリカーボネートである場合の好ましい溶媒としてはハロゲン

9

系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン等が挙げられる。特に好ましい溶媒は、ジクロロエタンまたはジクロロメタンである。活性層中に分散される蛍光性有機分子の分散濃度は 10 重量%以上であり、好ましくは 30 重量%以上である。また、得られる膜厚は、10 nm ~ 1 μm であり、好ましくは 1 μm 以下である。膜厚が 1 μm 以下の場合、励起光を良好に吸収することができる。得られた基板/活性層からなる有機光学利得素子を 100℃以下、1 時間程度で乾燥、ペーキングすることにより、本発明の有機光学利得素子を得ることができる。

【0019】(2) 第 1 の構成 (基板/クラッド層/活性層の場合)

まず基板を (1) の場合と同様にして洗浄し、乾燥させる。次に、この上にクラッド層を形成する。クラッド層がポリマーからなる場合の製膜方法は、スピニング法、塗布法、キャスト法などがあり、特に好ましい方法としてはスピニング法が挙げられる。この場合、膜厚 30 nm ~ 600 nm となるように、平坦度 ± 40 nm 以下となるような溶媒および回転条件を選定する必要がある。また、クラッド層は、活性層形成の際のスピニング法によってとけてはならない点に注意する必要がある。その際、アルコール系溶媒に溶かしたポリビニルブチラールまたは水溶液であるポリビニルアルコールを用いてスピニングするのが好ましい。特に好ましいクラッド層は、低屈折率の紫外線硬化樹脂または熱硬化樹脂を用いて不溶クラッド層とする方法である。次いで、得られたクラッド層上に (1) の素子製造と同様にして活性層を形成し、乾燥、ペーキングを行うことにより本発明の有機光学利得素子を得ることができる。

【0020】(3) 第 1 の構成 (基板/クラッド層/活性層/クラッド層の場合)

基板、クラッド層、活性層は、上記 (1) および (2) と同様にして形成することができる。但し、活性層上のクラッド層を形成する場合は、スピニングによって活性層が溶けないように注意する必要がある。その際、アルコール系溶媒に溶かしたポリビニルブチラールまたは水溶液であるポリビニルアルコールを用いてスピニングするのが好ましい。

【0021】(4) 第 2 の構成 (基板/誘電体多層膜鏡/活性層/誘電体多層膜鏡/ガラス層の場合)

基板上に誘電体多層膜鏡を形成する。誘電体多層膜鏡の形成方法は、誘電体として ZnS 、 $ZnSe$ 、 TiO_2 、 Al_2O_3 等の公知の透明性誘電体を選定し、高屈折率層と低屈折率層を光学膜厚 (λ (導波して増幅する波長)/4) で積層するように製膜する。製膜の方法は、蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタ法、CDV 法などを用いることができる。次いで、上記 (1) と同様の方法で活性層、誘電体多層膜鏡を形成させ、最後にガラス層としてガラス板を密着させて素子を形成する。また、活

性層を形成した後、ガラス板上に誘電体多層膜鏡を形成して活性層に圧着させて素子を形成することもできる。その際、活性層と誘電体多層膜鏡の間に空気が入り込み空気層を形成しても素子の機能には何ら影響を与えることはない。

【0022】(5) 第 2 の構成 (基板/誘電体多層膜鏡/活性層/クラッド層/反射鏡の場合)

上記 (4) の素子製造と同様にして基板/誘電体多層膜鏡/活性層を形成し、次いでクラッド層として任意の透明性材料からなる層を形成する。透明性材料は、蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタ法またはスピニング法にて製膜することが好ましい。さらに、反射鏡として高反射率を有し金属膜を上記製膜法により形成する。この構成の場合、活性層/クラッド層の純光学膜厚は λ の 1/2 の整数倍に調整するのが好ましい。

【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例および比較例によりさらに詳しく説明する。

実施例 1 (第 1 の構成における被励起部の形成)

光学研磨された石英基板 25 mm × 75 mm × 1 mm (HOYA 社製) をイソプロピルアルコール中で 5 分間超音波洗浄した。さらに、乾燥ヘリウムを吹きつけ乾燥し、UV オゾン洗浄装置 (UV 300 : サムコインターナショナル社製) で 10 分間洗浄した。この基板をスピニングカーの基板ホルダーに取り付けスチルベン系色素である 4, 4' - ビス (2 - ジフェニルビニル) ビフェニル (DPVBi) 1 重量%、バインダーのポリマーとしてポリカーボネート (PCZ, Z-200)、三菱ガス化学 (株) 製) 1 重量%を含むジクロロメタン溶液を基板上に展開し、スピニングを 1000 RPM で 80 秒間回転させスピニングを行った。得られた薄膜の膜厚は 250 ± 20 nm であり (触針式膜厚計 : DEKTA 3030, Sloan 社製)、色相は透明であった。さらに、波長 337 nm の窒素 (N_2) レーザー光の透過率を測定した結果、96% が吸収されることが確認され、高濃度分散 (50 重量%) により効率よく励起光が吸収されることが判明した。また、エリブソメーターにより屈折率を測定した結果、石英で 1.44、DPVBi : PCZ 層は 1.64 の値が得られ、導波する側の屈折率の条件を満足していた。また、導波路構造の解析の結果、TE₀ モードを導波することが判明した。また、DPVBi : PCZ 層の量子収率は 0.25 であった。この量子収率は、励起レーザー光 (1 kW/cm²) で測定し、標準として CCl₄ H 中の Violet 570 (BASF 社製) の量子収率を 0.98 とした。

【0024】実施例 2 (ASE 光の測定)

実施例 1 で得られた被励起部に、活性層 (DPVBi : PCZ 層) 上に N_2 レーザー射出光 (3 mm × 8 mm) をシリンドリカルレンズ (焦点距離 : 11 cm, 石英製) により 300 μm × 8 mm の線状励起光にして照

射した。このときの入力光パワーは 150 kW/cm^2 であった。このとき、一方向にASE光が生じることが明確に確認できた。これを導光し、マルチチャンネルダイオードにより分光したスペクトルを図3に示す。図3の点線はDPVB i : PCZの蛍光スペクトルであり、ASE光のスペクトル幅が極めて狭くなっていることが確認できる。これは、活性層が励起光により励起状態が反転分布状態となり光学利得を保有するまでに至っている。また、最も利得の大きな波長域で蛍光が増幅され、方向性を持って放出されたことを示している。

【0025】実施例3 (ASE光の励起しきい値の測定)

N₁ レーザー光をフィルター (青板光学研磨ガラス) で減衰させて入力光パワーを変化させた。これに伴いASE光のパワー (任意単位) を測定した。得られた結果を図4に示す。ASE光が生じるしきい値は 9 kW/cm^2

¹ 程度であり、従来技術と比較して $1/10$ 程度であった。よって、光学的利得は従来技術と比較してはるかに大きいことがわかる。なお、しきい値における放出光を実施例2と同様にして分光したスペクトルを図5に示す。図5の長波長側にASE光のピークが出現しているのが確認できる。

【0026】実施例4~7

スピナーの回転数を第1表に示した値とした以外は、実施例1と同様にして薄膜を形成し、透過率を測定した。得られた結果を第1表に示す。表から、励起光のほぼ80%以上が超薄膜にもかかわらず吸収できていた。これは、蛍光性有機分子を10重量%以上の高濃度に分散した結果生じたものである。

【0027】

【表1】

第 1 表

実施例	回転数 (rpm)	膜厚 (nm)	透過率 (%)
4	2000	190	8.0
5	2000	155	15
6	4000	135	21
7	5000	120	20

【0028】実施例8

最初に基板上にポリビニルアルコールからなるクラッド層を設けた以外は、実施例1と同様にして薄膜を形成し、透過率を測定した。ポリビニルアルコールの2重量%水溶液を用いて、スピナーを 8000 rpm で回転させスピニングを行った。得られた薄膜の膜厚は $450 \pm 10\text{ nm}$ であった。また、エリプソメーターにより屈折率を測定した結果、1.48の値が得られ、クラッド層として用いることができることが判明した。このクラッド層上に実施例1と同様にして活性層を設け励起光を照射した。ASE光が生じるしきい値は 7 kW/cm^2 であり、ASE光のピーク波長は 474 nm であった。

【0029】実施例9

光学研磨された石英基板 $25\text{ mm} \times 75\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ (HOYA社製) をイソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄した。さらに、乾燥ヘリウムを吹きつけ乾燥し、UVオゾン洗浄装置 (UV300 : サムコインターナショナル社製) で10分間洗浄した。この基板をスピナーの基板ホルダーに取り付けマイクロボジット (MP1300-31, シプレイ社製、フォトレジスト) を基板上に展開し、スピナーを 5000 rpm で60秒間回転させスピニングを行った。得

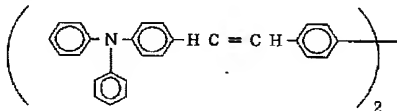
られた薄膜を 95°C で30分プリベークした。ついで、アルゴンレーザーの 351 nm ラインを用い、この光を2分割して干渉させることにより格子状に露光させホログラフィック露光を行った。その後、現像液 (マイクロボジットデベロッパ) に得られた露光物の一端を浸し、イオン交換水で洗浄後、 120°C 、3分間ポストベークを行った。これにより、周期 310 nm のフォトレジストパターン (格子状) が得られた。ついで、Crを 20 nm 、Auを 200 nm 順次蒸着した。UV/O₂、アッシャーにて基板温度 120°C 、1時間で処理を行いフォトレジストを剥離し、希フッ化水素溶液5%に50秒間浸し、剥離させた部位の基板をエッチングした。希王水に浸し、CrおよびAuを溶かすことにより、図6に示すグレーティングを保有する基板を作成した。得られた基板を用いて、実施例1と同様にして活性層を作成した。得られた被励起部を図6に示す。ここでグレーティング単位 310 nm は、導波光の波長を 470 nm としたときブラッグ回折の条件を満足した。実施例2と同様にして、線状にN₁ レーザー光の励起を行った結果、共振器であるブラッグ回折格子の効果により、得られたピーク波長は 471 nm 、ピーク幅 2 nm の鋭いものであった。レーザー発振のしきい値は 2 kW/cm^2 であった。

【0030】実施例10（蛍光性分子の混合を活性層に用いた例）

DPVBiの代わりにDPVBiおよび下記DPAVB1（重量比4：1）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして被励起部を作成し評価を行った。

【0031】

【化5】



【0032】ASE光が生じるしきい値は20kW/cm²であり、ASE光のピーク波長は467nm、ピーク半値幅7nmであった。さらに、エリプソメーターにより屈折率を測定した結果、1.61の値が得られ、導波する側の屈折率の条件を満足していたまた、DPVBi：DPAVB1の量子収率は0.27であった。この量子収率は、励起レーザー光（1kW/cm²）で測定し、標準としてCCl₄、H中のViolet570（BASF社製）の量子収率を0.98とした。

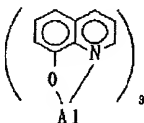
【0033】実施例11（蒸着膜を活性層に用いた例）2つの抵抗加熱ポートにDPVBi200mgおよびDPAVB1200mgをそれぞれ入れ、通電用端子に取り付けた。次いで、蒸着槽を10⁻⁴Paにして、上記ポートを同時に加熱し、二元同時蒸着を行った。蒸着速度はDPVBiが8～10Å/秒、DPAVB1が2Å/秒であった。得られた膜厚は各々120nmであった。実施例2と同様にして、線状にネオンレーザー光の励起を行った結果、ASE光が生じるしきい値は10kW/cm²であり、ASE光のピーク波長は492nm、ピーク半値幅7nmのであった。また、DPVBi/DPAVB1蒸着膜の量子収率は0.2であった。この量子収率は、励起レーザー光（1kW/cm²）で測定し、標準としてCCl₄、H中のViolet570（BASF社製）の量子収率を0.98とした。

【0034】比較例1

DPVBiおよびDPAVB1の代わりに下記A1（Ox）を用いた以外は、実施例11と同様にして膜厚120nmの蒸着膜を作成した。

【0035】

【化6】



【0036】実施例2と同様にして、線状に500kW/cm²の強度迄のN₂レーザー光の励起を行った結

果、ASE光は生じなかった。また、A1（Ox）の量子収率は0.07であった。この量子収率は、励起レーザー光（1kW/cm²）で測定し、標準としてCCl₄、H中のViolet570（BASF社製）の量子収率を0.98とした。

【0037】比較例2

ローダミンBをPCZ中に10重量%添加した以外は、実施例1と同様にして被励起部を作成し評価を行った。実施例2と同様にして、線状にN₂レーザー光の励起を行った結果、ASE光は生じなかった。また、PCZ/ローダミンBの薄膜の蛍光性は著しく小さいものであった。

【0038】実施例12（第2の構成の作製）

波長域490～540nmで99.5%以上の反射率を保有する誘電体多層膜鏡（販売元：豊和産業（株））を入手した。このとき、誘電体多層膜鏡の基体である合成石英板の膜厚は1cmであった。この反射鏡は、励起光である337nmのレーザー光の90%以上を透過するものであった。蛍光性有機分子として4,4'-ビス（2,2'-フェニル、ピフェニルビニル）ベンゼン（PBVB）を用いた以外は、実施例1と同様にして、この反射鏡の上に活性層を膜厚300nmで形成した。但し、膜表面には、±20nmの凹凸があった。得られた活性層の上に上記と同じ誘電体多層膜鏡を圧着し結果、反射鏡間の間隔は、空気が混入したため活性層の膜厚300nmより厚くなった。

【0039】実施例13（実施例12の素子によるレーザー発振）

実施例12で得られた素子に、N₂レーザー射出光（3mm×8mm）を凸レンズ（焦点距離7cm）で集光し、直径2mmの点状励起光として照射した。このときの点状励起光の入力パワーは300kW/cm²であった。この入力の際は、反射鏡に垂直な一方方向にレーザー発振光が生じることが確認できた。点状励起光を導光して、マルチチャネルダイオードにより分光したスペクトルを図7に示す。図7より、分光した3本のレーザー発振線を確認することができる。それぞれの発振線は、鋭く半値幅が3nm程度であり、レーザー発振であることを示し、単色性のあるものである。本素子では、活性層の膜厚方向に光が進行して増幅されていく。従って、膜厚300nmと極めて短い距離の導光路においても、本発明の素子は光学利得を持つことが判明した。このことは、光濃度蛍光性分子が極めて大きな光学利得をもたらすことを示すものである。

【0040】実施例14（活性層中のドーピングの例）活性層中にクマリン314を0.5重量%混入した以外は、実施例12と同様にして活性層を作製して素子を作製した。

【0041】実施例15（実施例14の素子によるレーザー発振）

10

20

30

40

50

実施例 1 4 で得られた素子に実施例 1 3 と同様にして N₁ レーザー光を凸レンズで集光した。ここで入力光パワーは UV 用 ND フィルターにて 3 kW/cm² とした。なお、入力光パワーが 3 kW/cm² 以上の場合はレーザー発振をすることができた。

【 0 0 4 2 】

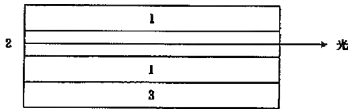
【発明の効果】以上の如く、本発明の有機光学利得素子は光励起のしきい値を大幅に低下させることによって、光学的利得を増大することを可能とした。したがって、本発明の有機光学利得素子は、種々の導波構成により光の閉じ込めを可能とし、反転分布を生じさせ光学的利得を得ることができる。よって、本発明の有機光学利得素子は有機超薄膜によるレーザー発振を可能とし、青色レーザー、光増幅器等に有効に活用でき、さらには、電流注入励起による青色レーザー発振にも有効に活用できる。

【図面の簡単な説明】

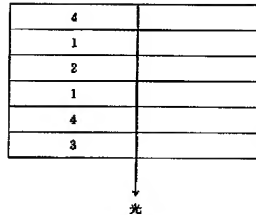
【図 1】有機光学利得素子の素子構成例（第 1 の構成）

【図 2】有機光学利得素子の素子構成例（第 2 の構成）

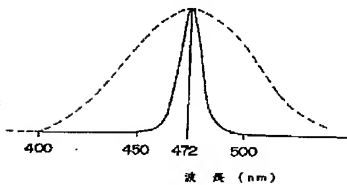
【図 1】



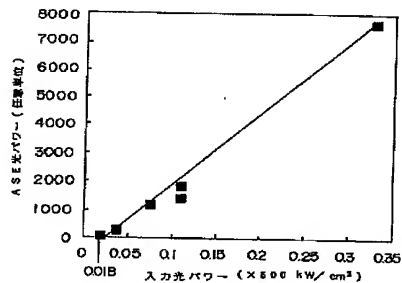
【図 2】



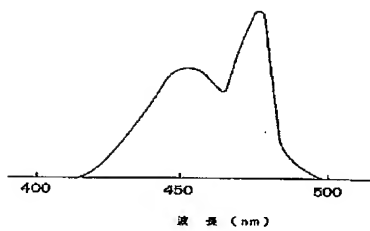
【図 3】



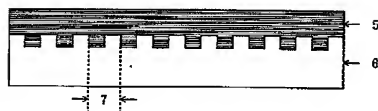
【図 4】



【図5】



【図6】



【図7】

